植 物 分 类 与 资 源 学 报 2011, **33** (2): 235~238
Plant Diversity and Resources DOI: 10.3724/SP.J.1143.2011.10117

动态吸附与气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用分析密蒙花 (醉鱼草科) 的挥发性花香成分*

陈 高, 孙卫邦**
(中国科学院昆明植物研究所昆明植物园, 云南 昆明 650204)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用技术对动态吸附法收集的密蒙花 (*Buddleja officinalis*) 花香成分进行了分析, 并用气相色谱面积归一化法对各成分进行了定量。从密蒙花中分离出 16 个挥发性成分, 定性定量出其中的 11 个, 占挥发性成分总量的 95.44%。其中丁基醋酸乙酯 (81.57%)、苯甲醛 (4.92%)、3-已烯-1-醇 (3.26%)、欧洲丁香醛 (2.34%) 和芳樟醇 (1.05%) 为主要成分。该研究阐明了自然条件下密蒙花的花香成分及组成, 其结果为今后定向创新醉鱼草属新香型观赏品种提供了科学依据。

关键词: 密蒙花; 气相色谱-质谱; 醉鱼草属; 动态吸附; 挥发性成分
中图分类号: Q 946 **文献标识码**: A **文章编号**: 2095-0845(2011)02-235-04

Analysis of the Volatile Compounds from Flower of *Buddleja officinalis* (Buddlejaceae) by Dynamic Adsorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Gao, SUN Wei-Bang**
(*Kunming Botanical Garden, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204, China)

Abstract: The volatile compounds from flower of *B. officinalis* were collected by dynamic absorption, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The relative content of each compound was determined by area normalization. Sixteen compounds were isolated and among them, eleven compounds were identified, accounting for 95.44% of the total volatile component. The major compounds were butyl ester acetic acid (81.57%), benzaldehyde (4.92%), 3-hexen-1-ol (3.26%), lilac aldehyde B (2.34%) and linalool L (1.05%). The result reveals natural floral fragrance of *B. officinalis* and could provide the scientific data for further germplasm innovation of new odor type cultivars in *Buddleja* in future.

Key words: *Buddleja officinalis*; GC-MS; *Buddleja*; Dynamic adsorption; Volatile components

醉鱼草科醉鱼草属 (*Buddleja* L.) 在亚洲范围内约有 23 种, 其中 21 种分布在中国, 特别是云南的滇西北地区 (Chen 等, 2007)。该属的多数种具有较高的园林观赏价值, 以原产中国的大叶醉鱼草为例, 引种到欧美经园艺改良后, 已培育出 87 个观赏品种, 被称为 "蝴蝶灌木" (Stuart, 2006)。在城市园林景观及观赏园艺方面, 作为 "引蝶之花", 大叶醉鱼草的生长能力、繁殖过程、品种选育、花色花香、适应性方面已有诸多报道, 结果表明该物种是一种理想的园林植物 (Sukopp 和 Wurzel, 2000; Andersson 和 Dobson, 2003; Lindstrom 等, 2004; Elliott 等,

* 基金项目: 国家自然科学基金 (30970192) 及云南省自然科学基金 (2009CD110)
** 通讯作者: Author for correspondence; E-mail: wbsun@mail.kib.ac.cn
收稿日期: 2010-06-09, 2010-10-21 接受发表
作者简介: 陈高 (1978-) 男, 博士, 主要从事动植物协同进化关系研究 (颜色和气味)。E-mail: chen_gao@mail.kib.ac.cn

2004；Dunn 和 Lindstrom，2007）。

醉鱼草属的密蒙花（*Buddleja officinalis* Maxim.），又名羊耳朵、染饭花、黄饭花等（Li 和 Leeuwenberg，1996）。该物种为小灌木，高 1 ~ 5 m，花多而密集，组成顶生聚伞圆锥花序，长约 5 ~ 15（~30）cm，宽 2 ~ 10 cm（图 1：a）。花初开时花冠紫堇色，后变白色或淡黄白色，花期 3–4 月。花芳香而美丽，在南方是一种良好的庭园观赏植物。此外，该物种的单花较小（8.7 mm，*n* =50），花冠管狭窄，存在雌雄蕊异位现象，且具有特别的蜜香味，是典型的蝴蝶或蛾类访问植物类群（图 1：b，c）。

中国古典园林注重意境美的创造，主张运用植物时“重于香而轻于色”，以芳香植物来提升园林景观的文化底蕴，芳香植物的运用是最具中华民族特色的园林文化（孙明等，2007）。但目前主动以招引蜂蝶来提升园林的景观质量和观赏效果，提高园林的艺术感染力在国内还鲜见报道。通过近 7 年来对亚洲醉鱼草属物种的研究，我们认为密蒙花是一种构建“蝴蝶园”，“芳香园”的理想材料，同时也是进行芳香植物种质资源创新的潜在种源。本文以动态吸附与 GC-MS 联用分析密蒙花的挥发性成分，拟探讨如下问题：① 自然条件下密蒙花释放的挥发性花香成分和组成比例是什么？② 同为“引蝶之花”，密蒙花和大叶醉鱼草花香的组成和比例是否存在差异？③ 通过对密蒙花花香成分的分析，是否可以为今后创新不同香型的醉鱼草品种种质资源提供科学依据？

1 材料和方法

1.1 植物来源

中科院昆明植物研究所目前种植有约 16 棵密蒙花，我们选择引入地明确的 4 株植物进行研究，材料由昆明植物所孙卫邦研究员鉴定为醉鱼草科醉鱼草属的密蒙花，该植物引自昆明西山，作为观赏植物在昆明植物园进行多年栽培，开花正常，花期稳定。

1.2 挥发物收集

密蒙花的挥发性花香成分收集装置在 Tholl 等（2006）的基础上改进（图 1：d）。将密蒙花盛花期的花序采集 4 ~ 7 枝用无气味的封口膜（Pechiney，parafilm，WI 54952）将剪切处包裹好，以防止伤口处释放的气味干扰花本身的香气。环境中的空气经活性炭（天津市风船化学试剂科技有限公司）吸附净化后通过聚四氟乙烯管导入内放盛花期密蒙花花枝的密封玻璃罩，并用流量计（常州市成丰流量仪表有限公司）和阀门控制进气速度。混合花香的空气通过 Porapak Q 吸附管（Waters Associates，Inc.；60/80 目）后由抽气泵（武汉市天联科教仪器发展有限公司）释放到环境中。流量计的流量设计为 400 mL·min^{-1}，抽气 3 h。吸附结束后用 300 μL 重蒸正己烷反复洗脱吸附管 3 ~ 4 次，直接上 GC 和 GC-MS 仪分析洗脱液成分和组成比例。为确定密蒙花花中挥发性成分的稳定性和一致性，每隔一天取不同的单株进行挥发物的 GC 分析，连续 4 天的检测结果表明花的成分组成没有变化，仅在含量上有差别。因此选择效果最好的一次花香样品进行 GC-MS 分析，空白对照为没有放花序的上述处理。

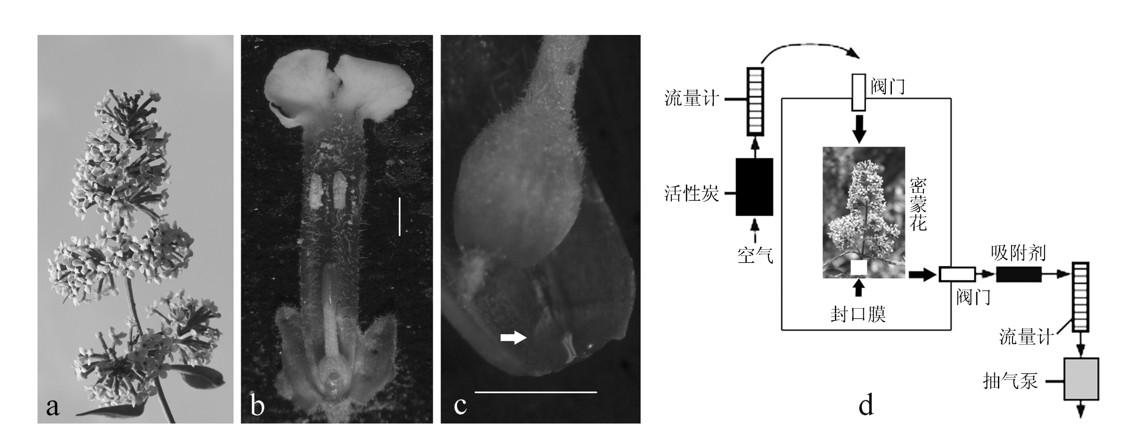


图 1 密蒙花花序和花特征

a，花序；b，单花，示花冠管颜色和雌雄蕊位置；c，花蜜；（b，c 标尺，1 mm）；d，动态吸附花香成分装置（改自 Tholl 等，2006）

Fig. 1 Inflorescence and single flower characteristics of *B. officinalis*

a，inflorescence；b，single flower，show corolla colour and position of stigma and anther；c，nectar；(scale bar in b & c，1 mm)

d，collection equipment of volatiles (modified from Tholl *et al.*，2006)

1.3　挥发物分析

气相色谱条件：仪器为美国 Agilent Technologies 公司 HP5890，HP-5 石英毛细管柱（30 m×0.32 mm×0.25 μm）；柱温起始为 40℃，保持 5 min，程序升温 5℃·min^{-1}，至 280℃；柱流量为 1.5 mL·min^{-1}；进样温度 250℃；氢火焰检测温度 250℃；进样量 0.3 μL；分流比 50∶1；载气为高纯氮气。

气相色谱–质谱条件：仪器为美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC/5973MS 气相色谱–质谱联用仪。GC 条件：HP-5MS 石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；柱温起始为 40℃，保持 5 min，程序升温 5℃·min^{-1}，至 280℃；柱流量为 1.0 mL·min^{-1}；进样温度 250℃；柱前压 100 kPa；进样量 1.0 μL；分流比 10∶1；载气为高纯氦气。MS 条件：电离方式 EI；电子能量 70 eV；传输线温度 250℃；离子源温度 230℃；四极杆温度 150℃；质量范围 35～500；采用 wiley7n.1 谱库检索定性确认密蒙花挥发性化学成分，按照峰面积归一化法计算出各化学成分的峰面积相对百分含量。

1.4　挥发物鉴定

将色谱正构烷烃样品（C5–C35）各取等量混合后，按上述 GC 条件进行色谱分析，测定各正构烷烃的保留时间，然后在完全相同的条件下，将挥发物的样品进行分析，测定各组份的保留时间，再根据下述线性升温保留指数计算各组分的 Kovats 保留指数（van den Dool 和 Kratz，1963），$KI = 100\,n + 100\,[t_{R(x)} - t_{R(n)}]/[t_{R(n+1)} - t_{R(n)}]$。其中 KI 为 Kovats 保留指数；t_R 为被测组分的保留时间；下标 x 为被测组分符号；下标 n 和 n+1 为分别具有 n 和 n+1 个碳原子的正构烷烃符号。获得的保留指数与 NIST Chemistry WebBook（http://webbook.nist.gov）的指数进行对比确认，同时购买最大含量成分丁基醋酸乙酯的标准品和原样品成分进行保留时间和质谱数据的比较。

2　结果与分析

本研究从密蒙花花香成分中共检出 16 个化合物，鉴定出其中的 11 个，占挥发物总量的 95.44%（表 1）。其中 5 个组成含量高于 1%，占挥发物总量的 93.14%，含量较高的有丁基醋酸乙酯（81.57%）、苯甲醛（4.92%）、3–已烯–1–醇（3.26%）、欧洲丁香醛（2.34%）和芳樟醇（1.05%）。值得注意的是花中挥发物含量最高的是酯类（81.57%），且仅为丁基醋酸乙酯，其次是醛类（8.37%）和醇类（5.08%），酮类（0.28%）和烯烃类（0.14%）含量都很低。Kovats 保留指数对比表明密蒙花中的挥发性成分的鉴定结果可靠，此外，通过对标准品丁基醋酸乙酯和花中最大成分的保留时间和质谱图对照也证明密蒙花中的最大成分是丁基醋酸乙酯。

3　讨论

李玉美和吕元琦（2008）采用水蒸气蒸馏法分析了药用密蒙花干燥花蕾及花序的挥发油成分，共分离出 48 个峰，鉴定出 30 个峰，主要成分为 6，10，14–三甲基–2–十五烷酮（18.18%），n–十六酸（13.13%）和二十八烷（4.25%），其结果和本实验含量最高的成分依次为丁基醋酸乙酯（81.57%）、苯甲醛（4.92%）、3–已烯–1–醇（3.26%）相差甚远。我们认为药用的密蒙花经暴晒和烘干及后期蒸馏处理后已经完全改变了自然条件下密蒙花的芳香成分，动态吸附法才能真正体现密蒙花自然条件下挥发性花香成分的组成和比例。

表 1　密蒙花花的挥发性化学成分

Table 1　The chemical constituents of volatiles from flower of *B. officinalis*

编号 No.	保留时间（min）Retention time	化合物 Compound	保留指数 Kovats index		相对含量（%）Relative content
			RI[a]	RI[b]	
1	4.87	3-甲基丁醇 3-methyl-1-Butanol	734	732	0.77
2	6.93	已醛 Hexanal	801	800	0.93
3	7.58	丁基醋酸乙酯 Butyl ester acetic acid	812	812	81.57
4	9.22	4-羟基-4-甲基-2-戊酮 4-hydroxy-4-methyl-2-Pentanone	835	830	0.28
5	9.48	3-已烯-1-醇 3-Hexen-1-ol	853	856	3.26
6	15.64	苯甲醛 Benzaldehyde	962	961	4.92
7	17.71	月桂烯 Beta Myrcene	990	992	0.03
8	19.06	罗勒烯 cis-Ocimene	1037	1039	0.11
9	19.33	芳樟醇 Linalool L	1106	1104	1.05
10	20.77	欧洲丁香醛 Lilac aldehyde B	1148	—	2.34
11	21.10	欧洲丁香醛异构体 Lilac aldehyde B	1167	—	0.18

RI[a]：本次研究计算的保留指数，RI[b]：来自 NIST Chemistry WebBook 数据库的保留指数，“—”没有信息。

RI[a]：Kovats index in this study，RI[b]：Kovats index from NIST Chemistry WebBook，“—”Without reference information.

Andersson 等（2002）通过研究蝴蝶传粉植物的挥发性成分指出没有特定的化合物能吸引各种蝴蝶传粉者，但这些植物类群中普遍出现苯乙醛、苯乙醇及芳樟醇和它的单萜衍生物可能是蝴蝶传粉的特征信号。Andersson 和 Dobson（2003）和 Andersson（2003）研究大叶醉鱼草发现苯乙醛、苯乙醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物（呋喃型化合物）、罗勒烯和苯甲醛与蝴蝶传粉者吸引有关，2，6，6-三甲基-2-环己烯-1，4-二酮在大叶醉鱼草花中出现较高比例，且能引起蝴蝶触角的强烈电位反应。Guédot 等（2008）对大叶醉鱼草挥发性成分的研究进一步指出苯甲醛、6-甲基-5-庚烯-2-酮、乙酸乙酯、2，6，6-三甲基-2-环己烯-1，4-二酮及其氧化物和氢化物、α-金合欢烯、肉桂醛和环化枸橼醛为该物种的主要气味成分。但能引起蛾类强烈触角电位的化合物是苯甲醛、α-金合欢烯、2，6，6-三甲基-2-环己烯-1，4-二酮及其氢化物和氧化物，这些化合物在蛾类定位花蜜中扮演诱导剂或协同诱导剂的角色。

密蒙花挥发性花香成分中出现有苯甲醛、芳樟醇、罗勒烯等与大叶醉鱼草相似的成分，但其主要成分丁基醋酸乙酯（81.57%）并没出现在大叶醉鱼草的花香成分中，这可能是密蒙花和大叶醉鱼草香气完全不同的重要原因。密蒙花花中含量高达 81.57% 的丁基醋酸乙酯具有果子香、甜香脂味可能是其花香中的定香成分，但杏仁气味的苯甲醛、樱桃，杏仁味的 3-已烯-1-醇、带甜味的芳樟醇及有苹果白兰地香气的 3-甲基丁醇可能也在花香的综合气味中扮演角色（化合物香味评估来自 Superscent database：http://bioinformatics.charite.de）。

醉鱼草属的种间杂交容易，美洲有 19 个自然的杂交种，亚洲有 7 个自然的杂交种，亚洲和非洲的物种远缘杂交也能获得正常的后代和各种新品种（Li 和 Leeuwenberg，1996；Norman，2000；Stuart，2006）。我们的研究发现亚洲醉鱼草属不同种类的染色体有丰富的倍性变化（$2n=2x$，$4x$，$6x$，$8x$，$12x$，$16x$，$24x$）（Chen 等，2007）。这些特征应该是造成醉鱼草属物种存在众多过渡类群、种类分类混乱、选育品种繁多的主要原因。作为重要的园林观赏类群，醉鱼草属花香成分仅有大叶醉鱼草被详细研究过，由于该物种和密蒙花花香成分显著不同，我们认为密蒙花除了能直接作为构建“蝴蝶园”，“芳香园”的材料外，还可以开展该物种和大叶醉鱼草及该属其他种的杂交育种工作。本研究除了能为今后定向创新醉鱼草属新香型观赏品种提供科学依据外，还可以为如何开发本土的非传统野生芳香类观赏植物提供一种新的探索模式。2008 年 6 月，国际植物新品种保护联盟（UPOV）会议在荷兰瓦格宁根举行时审议了醉鱼草属（*Buddleja*）植物新品种的测试指南。我们更应该把握时机，加紧挖掘我国的醉鱼草属种质资源，尽快培育出具有自主知识产权的新品种，积极参与国际竞争。

致谢 感谢中科院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点实验室骆世洪先生和余珍女士在挥发物收集装置设计、改进及成分分析方面给予的帮助。

〔参 考 文 献〕

Andersson S，2003. Antennal responses to floral scents in the butterflies Inachis io，*Aglais urticae*（Nymphalidae），and *Gonepteryx rhamni*（Pieridae）［J］. *Chemoecology*，**13**：13—20

Andersson S，Dobson HEM，2003. Antennal responses to floral scents in the butterfly Heliconius melpomene［J］. *Journal of Chemical Ecology*，**29**：2319—2330

Andersson S，Nilsson LA，Groth I，2002. Floral scents in butterfly-pollinated plants：Possible convergence in chemical composition［J］. *Botanical Journal of the Linnean Society*，**140**：129—153

Chen G，Sun WB，Sun H，2007. Ploidy variation in *Buddleja* L.（Buddlejaceae）in the Sino-Himalayan region and its biogeographical implications［J］. *Botanical Journal of the Linnean Society*，**154**：305—312

Dunn B，Lindstrom JT，2007. Oryzalin-induced chromosome doubling in *Buddleja* to facilitate interspecific hybridization［J］. *Hortscience*，**42**：1326—1328

Elliott W，Werner DJ，Fantz PR，2004. A Hybrid of *Buddleja davidii* var. *nanhoensis* ‘Nanho Purple’ and *B. lindleyana*［J］. *Hortscience*，**39**：1581—1583

Guédot C，Landolt PJ，Smithhisler CL，2008. Odorants of the flowers of butterfly bush，*Buddleja davidii*，as possible attractants of pest species moths［J］. *Florida Entomologist*，**91**（4）：576—582

Li PT，Leeuwenberg AJM，1996. Loganiaceae［A］. In：Wu CY，Raven PH，eds. *Flora of China* 15［M］. Beijing：Science Press，320—332

〔下转第 **246** 页〕